

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 31 35 394 A 1

51 Int. Cl. 2:  
B01 J 20/20  
B 01 D 15/08

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
23 Offenlegungstag:

P 31 35 394.0  
7. 9. 81  
17. 3. 83

DE 31 35 394 A 1

71 Anmelder:  
Slovenská akadémia vied, Bratislava, CS

72 Erfinder:  
Novák, Ivan, Dipl.-Ing.; Berek, Dušan, Dipl.-Ing., Bratislava, CS

74 Vertreter:  
Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anw.; Heidrich, U., Dipl.-Phys. Dr.jur., Pat.- u.  
Rechtsanw.; Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;  
Schmitt-Fumian, W., Privatdozent, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 8000 München

54 Poröse Sorbentien auf Kohlenstoffbasis und ihre Herstellung

Die Erfindung betrifft poröse Sorbentien auf Kohlenstoffbasis und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Erfindungsgemäß wird eine Primärmatrix aus einem anorganischen porösen Material mit einem kohlenstoffhaltigen Naturstoff und/oder einem synthetischen Polymer ausgefüllt und anschließend der Pyrolyse unter Luftausschluß oder beschränktem Sauerstoffzutritt unterworfen, wobei eine kohlenstoffhaltige Matrix entsteht, aus der die anorganische Primärmatrix in Lösungen von Säuren oder Alkalimetallhydroxiden durch Auslaugen herausgelöst wird. Die erfindungsgemäß zugänglichen porösen Sorbentien auf Kohlenstoffbasis eignen sich besonders für chromatographische Zwecke. (31 35 394)

DE 31 35 394 A 1

BEST AVAILABLE COPY

BEETZ-LAMPRECHT-BEETZ  
Steinsdorfstr. 10 · D-8000 München 22  
Telefon (089) 227201 - 227244 - 295910  
Telex 522048 - Telegramm Allpatent München

233-32.812P

Patentanwälte  
Zugelassene Vertreter beim Europäischen Patentamt  
Dipl.-Ing. R. BEETZ sen.  
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT  
Dr.-Ing. R. BEETZ jr.  
Rechtsanwalt Dipl.-Phys. Dr. jur. U. HEIDRICH  
Dr.-Ing. W. TIMPE  
Dipl.-Ing. J. SIEGFRIED  
Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. SCHMITT-FUMIAN  
7. Sept. 1981

### A n s p r ü c h e

#### 1. Poröse Sorbentien auf Kohlenstoffbasis,

erhältlich durch

- (a) Ausfüllen einer Primärmatrix aus einem anorganischen porösen Material mit einem kohlenstoffhaltigen Naturstoff und/oder einem synthetischen Polymer,
- (b) Erzeugung einer kohlenstoffhaltigen Matrix durch Pyrolyse der ausgefüllten Primärmatrix unter Luftausschluß oder beschränktem Sauerstoffzutritt und
- (c) Auslaugen der anorganischen Primärmatrix aus dem Pyrolyseprodukt mit Lösungen von Säuren oder Alkalimetallhydroxiden.

#### 2. Poröse Sorbentien nach Anspruch 1, erhältlich unter Verwendung von Kieselgel, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikaten und/oder porösen Gläsern als anorganisches poröses Material.

#### 3. Poröse Sorbentien nach Anspruch 1 oder 2, erhältlich unter Verwendung von Mono- oder Polysacchariden als kohlenstoffhaltige Naturstoffe.

233-S9932-SF-Bk

4. Poröse Sorbentien nach Anspruch 1 oder 2, erhältlich unter Verwendung von Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril, Polyphenylenoxid, Polyestern, Phenol-Formaldehyd-Harzen, Harnstoff-Formaldehyd-Harzen und/oder Epoxyharzen als synthetische Polymere.
5. Poröse Sorbentien nach einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich unter Verwendung von Fluorwasserstoffsäure zum Auslaugen der anorganischen Primärmatrix aus dem Pyrolyseprodukt.
6. Poröse Sorbentien nach einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich unter Verwendung von Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung zum Auslaugen der anorganischen Primärmatrix aus dem Pyrolyseprodukt.
7. Verfahren zur Herstellung der porösen Sorbentien auf Kohlenstoffbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch
  - (a) Ausfüllen einer Primärmatrix aus einem anorganischen porösen Material mit einem kohlenstoffhaltigen Naturstoff und/oder einem synthetischen Polymer,
  - (b) Erzeugung einer kohlenstoffhaltigen Matrix durch Pyrolyse der ausgefüllten Primärmatrix unter Luftausschluß oder beschränktem Sauerstoffzutritt und
  - (c) Auslaugen der anorganischen Primärmatrix aus dem Pyrolyseprodukt mit Lösungen von Säuren oder Alkalimetallhydroxiden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch Verwendung von Kieselgel, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikaten und/oder porösen Gläsern als anorganisches poröses Material.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, gekennzeichnet durch Verwendung von Mono- oder Polysacchariden als kohlenstoffhaltige Naturstoffe.
10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, gekennzeichnet durch Verwendung von Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril, Polyphenylenoxid, Polyestern, Phenol-Formaldehyd-Harzen, Harnstoff-Formaldehyd-Harzen und/oder Epoxyharzen als synthetische Polymere.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, gekennzeichnet durch Verwendung von Fluorwasserstoffsäure zum Auslaugen der anorganischen Primärmatrix aus dem Pyrolyseprodukt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, gekennzeichnet durch Verwendung von Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung zum Auslaugen der anorganischen Primärmatrix aus dem Pyrolyseprodukt.
13. Verwendung der porösen Sorbentien auf Kohlenstoffbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bei chromatographischen Trennverfahren.

Slovenská akadémia vied  
Bratislava, CSSR

---

Poröse Sorbentien auf Kohlenstoffbasis und  
ihre Herstellung

Die Erfindung betrifft poröse Sorbentien auf Kohlenstoffbasis sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Bei Trennungungsverfahren im allgemeinen und insbesondere bei chromatographischen Verfahren werden in zahlreichen Fällen die Sorptionseigenschaften verschiedener Materialien, sog. Sorbentien, ausgenutzt. Je nach den Trennungsbedingungen ist es hierbei erforderlich, daß die Sorbentien bestimmte geeignete Oberflächeneigenschaften besitzen. Ferner werden an die Sorbentien auch Anforderungen hinsichtlich ihrer chemischen, mechanischen und ggf auch thermi-

233-S9932-SF-Bk

schen Stabilität, einer möglichst geringen katalytischen Wirksamkeit udgl gestellt.

Die Sorptionsfähigkeit eines Materials mit gegebener chemischer Zusammensetzung hängt von der Größe seiner Oberfläche ab; Sorbentien sind daher gewöhnlich porös und werden in Form von kleinen, am besten kugelförmigen Teilchen eingesetzt.

Die Matrix der Sorbentien kann sowohl aus anorganischen Materialien auf der Basis von Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, Alumosilicaten, Kieselgelen udgl als auch aus organischen porösen Materialien auf der Basis von Stärke, Dextran, Polystyrol, Polyvinylacetat, Polyglycolmethacrylat udgl bestehen, wobei die Verfahrensweise zur Herstellung entsprechender Sorbentien von der Art der verwendeten Matrix abhängt.

Materialien auf der Basis von Siliciumdioxid werden überwiegend entweder durch Ausfällen von wäßrigen Lösungen von Alkalimetallsilicaten (Wasserglas) mit Säuren oder durch Auslaugen bestimmter Alumosilicate und Glasarten mit Säuren oder Alkalien hergestellt. Poröse Materialien auf der Basis von Aluminiumoxid werden in analoger Weise durch Ausfällung aus Aluminatlösungen hergestellt.

Als organische poröse Sorbentien werden üblicherweise vernetzte makromolekulare Stoffe eingesetzt, deren Oberflächeneigenschaften vom Typ des entsprechenden

Monomers abhängen, wobei die Poren- und Partikelstruktur wiederum von der Art der Polymerisationsreaktion, den Polymerisationsbedingungen, der Konzentration des Vernetzungsmittels, den weiteren Polymerisationsparametern, Art und Konzentration des Verdünnungsmittels, Art und Konzentration grenzflächenaktiver Stoffe, der Temperatur und anderen Einflußgrößen abhängen.

Die Nachteile bisheriger im Handel erhältlicher Sorbentien auf der Basis organischer Materialien liegen in ihrer nur geringen thermischen Beständigkeit, da diese Materialien gewöhnlich nur bis etwa 100 bis 150 °C thermisch belastet werden können, sowie in ihrer ungenügenden mechanischen Stabilität, insbesondere bei quellungsfähigen Sorbentien.

Bei den anorganischen Materialien ist andererseits die geringere chemische Beständigkeit je nach dem Typ des Sorbens entweder in saurem oder alkalischem Medium der limitierende Faktor, der ihre praktische Anwendbarkeit begrenzt.

Die Sorbentien auf Kohlenstoffbasis können zwischen die beiden erwähnten Gruppen anorganischer und organischer Sorbentien eingereiht werden. Sie besitzen hohe thermische und chemische Beständigkeit und sehr interessante Sorptionseigenschaften. Die bisher hergestellten Sorbentien auf Kohlenstoffbasis stellen Agglomerate von mikroporösen Teilchen im Submikrometerbereich dar, weisen nur verhältnismäßig geringe mechanische Beständigkeit auf und besitzen eine große, nicht mit Wasser benetzbare Oberfläche.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, neuartige poröse Sorbentien auf Kohlenstoffbasis sowie ihre Herstellung anzugeben, die gegenüber den bisher bekannten kohlenstoffhaltigen Sorbentien höhere mechanische Festigkeit und hohe chemische Beständigkeit gegenüber praktisch allen chemischen Agentien besitzen und sowohl in stark saurem als auch stark alkalischem Medium beständig sind und ferner günstige Hitzebeständigkeit aufweisen.

Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst.

Die erfindungsgemäßen porösen Sorbentien auf Kohlenstoffbasis sind erhältlich durch

- (a) Ausfüllen einer Primärmatrix aus einem anorganischen porösen Material mit einem kohlenstoffhaltigen Naturstoff und/oder einem synthetischen Polymer,
- (b) Erzeugung einer kohlenstoffhaltigen Matrix durch Pyrolyse der ausgefüllten Primärmatrix unter Luftausschluß oder beschränktem Sauerstoffzutritt und
- (c) Auslaugen der anorganischen Primärmatrix aus dem Pyrolyseprodukt mit Lösungen von Säuren oder Alkalimetallhydroxiden.

Erfindungsgemäß wird vorzugsweise ein poröses Material auf der Basis von Kieselgel, Aluminiumoxid, eines Alumosilicats oder eines porösen Glases ver-



wendet. Als kohlenstoffhaltiger Naturstoff werden vorzugsweise Mono- und Polysaccharide eingesetzt.

Wenn als Kohlenstoffquelle synthetische Polymere verwendet werden, werden vorzugsweise Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril, Polyphenylenoxid, Polyester, Phenol-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze und/oder Epoxyharze eingesetzt.

Bei der Pyrolyse der mit dem kohlenstoffhaltigen Material ausgefüllten Primärmatrix entsteht eine Art kohlenstoffhaltiger Abdruck der Matrix, aus dem die anorganische Primärmatrix in Lösungen von Säuren oder Alkalihydroxiden herausgelöst wird, wobei vorzugsweise Fluorwasserstoffsäure oder Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxidlösung verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen porösen Sorbentien auf Kohlenstoffbasis eignen sich insbesondere für chromatographische Zwecke. Sie weisen gegenüber den bisher bekannten kohlenstoffhaltigen Sorbentien erhöhte mechanische Festigkeit bei zugleich ausgeprägter chemischer Beständigkeit gegenüber praktisch allen chemischen Agentien auf und sind sowohl in stark saurem als auch stark alkalischem Medium beständig. Die erfindungsgemäßen porösen Sorbentien sind ferner in oxidierenden Atmosphären bis zu 400 °C hitzebeständig und in reduzierenden oder inerten Atmosphären bis zu 700 °C beständig.

Die erfindungsgemäßen porösen Sorbentien weisen

Makroporen auf, die für die Moleküle der eingesetzten niedermolekularen kohlenstoffhaltigen Substanzen bzw. der Polymeren zugänglich sind, wobei die Oberfläche so modifiziert werden kann, daß sie leicht mit polaren organischen Lösungsmitteln sowie auch mit Wasser benetzbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der porösen Sorbentien ist entsprechend gekennzeichnet durch

- (a) Ausfüllen einer Primärmatrix aus einem anorganischen porösen Material mit einem kohlenstoffhaltigen Naturstoff und/oder einem synthetischen Polymer,
- (b) Erzeugung einer kohlenstoffhaltigen Matrix durch Pyrolyse der ausgefüllten Primärmatrix unter Luftausschluß oder beschränktem Sauerstoffzutritt und
- (c) Auslaugen der anorganischen Primärmatrix aus dem Pyrolyseprodukt mit Lösungen von Säuren oder Alkalimetallhydroxiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht entsprechend auf der Ausfüllung des Porenvolumens der porösen anorganischen Primärmatrix mit Kohlenstoff, der auf diese Weise ein sekundäres Skelett bildet, das nach Entfernung der Primärmatrix als kohlenstoffhaltiger Abdruck mit Poren zurückbleibt, die zuvor von der Primärmatrix ausgefüllt waren.

Als Primärmatrix können günstigerweise poröse Materialien aus der Gruppe der Alumosilicate, aus Siliciumdioxid oder Kieselgel sowie aus porösem Glas, Aluminiumoxid udgl verwendet werden, die mit Alkalihydroxidlösungen oder Fluorwasserstoffsäure günstig ausgelaugt bzw herausgelöst werden können.

Zum Aufbau eines festen sekundären Kohlenstoffskeletts werden vorzugsweise solche kohlenstoffhaltigen Stoffe verwendet, die sich physikochemisch in reinen Kohlenstoff umwandeln lassen. Am günstigsten ist hierbei eine einfache thermische Behandlung unter Luftausschluß oder beschränktem Luftzutritt, also eine Pyrolyse, bei der sich die kohlenstoffhaltigen Verbindungen in den Poren der Primärmatrix nach und nach zersetzen und unter Bildung einer festen Kohlenstoffschicht verkohlen.

Geeignete kohlenstoffhaltige Materialien sind beispielsweise Mono- und Polysaccharide wie etwa Saccharose, Glucose, Fructose, Dextrane, Stärke und ggf ihre Gemische; sie werden gewöhnlich in Form von wäßrigen Lösungen in die Primärmatrix eingebracht, worauf nach Entfernung der wäßrigen Phase durch Verdampfen die Temperatur so weit erhöht wird, daß der Carbonisierungsvorgang abläuft.

Als kohlenstoffhaltige Materialien können erfindungsgemäß ferner synthetische Polymere wie beispielsweise Polyvinylidenchlorid, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril, Polyphenylenoxid, Polyester, Phenol-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Epoxyharze udgl verwendet werden. Diese Stoffe werden in

Form entsprechender Lösungen in organischen Lösungsmitteln in die Primärmatrix eingebracht.

Alternativ dazu können auch entsprechende Monomere oder Präpolymere in die Primärmatrix eingebracht und anschließend in ihr polymerisiert werden.

Nach der Verkohlung wird die Primärmatrix entfernt, was am günstigsten durch Auslaugen des Pyrolyseprodukts geschieht.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, nicht nur die Porenstruktur des entstandenen Sorbens, die einen Abdruck der Porenstruktur der Primärmatrix darstellt, sondern auch die äußere Struktur der Sorbenteilchen zu kontrollieren und ermöglicht eine bequeme Herstellung streng kugelförmiger Teilchen mit gewünschten Abmessungen, wie sie beispielsweise zur hochwirksamen Flüssigkeits- und Gaschromatographie gebraucht werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert, deren Angaben nicht einschränkend sind.

#### Beispiel 1

200 g Halloysit mit unregelmäßigen Teilchen einer Korngröße von 0,1 bis 0,2 mm wurden bei 700 °C

ausgeglüht; anschließend wurden 45 ml einer wäßrigen, 65 g Saccharose enthaltenden Lösung zugesetzt. Nach Vermischen und Imprägnierung der Primärmatrix wurde das Material getrocknet und dann bei 700 °C in einem Stickstoffstrom 1 h lang verkohlt. Nach dem Abkühlen wurde das körnige Material mit 500 ml 40-%iger Fluorwasserstoffsäure ausgelaugt, die nach und nach so zugegeben wurde, daß die Temperatur des Gemischs 50 °C nicht überstieg. Nach dem Ausreagieren wurde das Material durch Filtration und Waschen von der Mutterlauge getrennt, worauf die Auslaugung mit 300 ml einer 10-%igen Natriumhydroxidlösung beendet wurde.

Nach gründlichem Waschen und Filtration wurde das Material getrocknet und bei 250 °C wärmebehandelt.

Es wurde ein poröses Sorbens mit Teilchen unregelmäßiger Form und mit einer Korngröße von 50 bis 150 µm mit einer Schüttdichte von 0,136 g/ml erhalten. Die spezifische Oberfläche betrug 790 m<sup>2</sup>/g.

#### Beispiel 2

Zu 100 g Kieselgel für Dünnschichtchromatographie mit kugelförmigen Teilchen einer mittleren Größe unter 30 µm wurden unter Rühren nach und nach 25 ml einer heißen, 50 g Glucose enthaltenden Lösung zugegeben. Nach dem Trocknen wurde das Material unter Luftaustausch 3 h lang bei 600 °C geglüht und anschließend

nach dem Abkühlen in 250 ml einer 10-%igen Natriumhydroxidlösung geschüttet und 2 h lang unter zeitweiligem Mischen darin belassen.

Nach Filtration und gründlichem Waschen wurde das Material bei 150 °C getrocknet.

Das Material bestand aus kugelförmigen Teilchen mit einem Durchmesser unter 25  $\mu\text{m}$ . Das Schüttgewicht des Materials betrug 0,46 g/ml, seine spezifische Oberfläche 1100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Glucose Fructose verwendet wurde.

Die Schüttdichte des erhaltenen Materials betrug 0,38 g/ml, die spezifische Oberfläche 1250  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### Beispiel 4

Zu 100 g porösem Kieselgel mit einem Porenvolumen von 0,6 ml/g und mit einer mittleren Korngröße von 30  $\mu\text{m}$  wurden 125 ml einer wäßrigen Lösung zugegeben, die 50 g eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes und 5 g

Katalysator enthielt. Die Lösung wurde unter Rühren in das Gel eindringen gelassen.

Das Gemisch wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 50 °C 6 h lang getrocknet.

Die Polymerisation des Harnstoff-Formaldehyd-Harzes wurde 24 h bei Raumtemperatur fortgeführt. Das in dieser Weise behandelte Material wurde dann 2 h bei 650 °C unter Luftausschluß geglüht.

Das Auslaugen der Primärmatrix aus Kieselgel wurde in 400 ml einer 10-%igen Natriumhydroxidlösung 2 h lang vorgenommen.

Nach Filtration wurde das erhaltene Material gründlich mit Wasser und anschließend mit Äthanol gewaschen und dann bei 150 °C getrocknet. Das Schüttgewicht des erhaltenen Sorbens betrug 0,265 g/ml, die spezifische Oberfläche 114 m<sup>2</sup>/g.

#### Beispiel 5

Zu 100 g Kieselgel mit einer mittleren Korngröße von 30 µm und einem Porenvolumen von 0,6 ml/g wurden insgesamt 50 g Phenol-Formaldehyd-Harz und 10 g Katalysator, verdünnt mit 25 ml Aceton, in zwei Stufen so zugegeben, daß die erste Zugabemenge 35 g Harz und 7 g Katalysator enthielt. Die Lösung des Kunstharzes und des Härters in Aceton wurde unter Rühren in die Poren des Kieselgels eindringen gelassen.

Natriumhydroxidlösung durchgeführt. Das Schüttgewicht des so erhaltenen Sorbens betrug 0,51 g/ml, die spezifische Oberfläche  $560 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Beispiel 7

Zu 10 g eines porösen Glases mit einem Porenvolumen von 1 ml/g, einer mittleren Porengröße von 140 nm und unregelmäßigen Teilchen einer Korngröße von 40 bis 71  $\mu\text{m}$  wurden nach Erwärmen auf 50 °C 5 ml einer 1-%igen heißen Polyvinylidenchloridlösung (Molekulargewicht des Polyvinylidenchlorids  $5 \times 10^4$  Dalton) in Tetrahydrofuran zugegeben. Nach dem Vermischen wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 60 °C abgedampft. Die Zugabe der Polyvinylidenchloridlösung und das Abdampfen des Lösungsmittels wurden insgesamt zehnmal wiederholt, wobei das Volumen des zugesetzten Lösungsmittels in jeder Stufe um 5 % vermindert wurde.

Das mit Polyvinylidenchlorid gesättigte Glas wurde anschließend unter Luftausschluß auf 650 °C erhitzt, wobei Pyrolyse des Polyvinylidenchlorids stattfand.

Die Primärmatrix aus dem porösen Glas wurde in 500 ml 40-%iger Fluorwasserstoffsäure herausgelöst; das Sorbens wurde nach gründlichem Waschen mit Wasser



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**